

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-007380  
(43)Date of publication of application : 13.01.1988

---

(51)Int.CI.

C23C 18/30

---

(21)Application number : 61-151155  
(22)Date of filing : 27.06.1986

(71)Applicant : NEC CORP  
(72)Inventor : MITSUI SHINICHI

---

## (54) CATALYTIC SOLUTION OF COPPER COLLOID FOR ELECTROLESS PLATING AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a catalytic soln. of copper colloid enabling satisfactory electroless plating on an electric insulator by preparing an aqueous soln. of a specified pH contg. specified amounts of metallic copper particles, gelatin, polyethylene glycol having a specified mol.wt. and 4-hydroxypyridine.

**CONSTITUTION:** An aqueous soln. contg.  $\geq 0.3\text{g/l}$  bivalent copper ions,  $\geq 0.8\text{g}$  gelatin basing on 1g bivalent copper ions and  $\geq 0.8\text{g}$  polyethylene glycol having 1,000W20,000 average mol.wt. is prep'd. The soln. is heated to  $\geq 40^\circ\text{C}$  and about 1W100mg/l 4-hydroxypyridine and  $\geq 1.2\text{g}$  dimethylamine borane basing on 1g bivalent copper ions are added to the soln. to reduce the bivalent copper ions to metal copper. The pH of the soln. is then adjusted to 2W9 to obtain a catalytic soln. When the surface of an electric insulator is activated with the catalytic soln., the surface can be perfectly coated by electroless plating.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-7380

⑬ Int.CI.  
C 23 C 18/30

識別記号 廷内整理番号  
7128-4K

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 無電解めっき用銅コロイド触媒液およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-151155  
⑰ 出 願 昭61(1986)6月27日

⑱ 発明者 三井 真一 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
⑳ 代理人 弁理士 青野 中

明細書

1. 発明の名称

無電解めっき用銅コロイド触媒液およびその  
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 0.3g/l以上 の銅金属粒子と、銅金属粒子1g  
当り0.8g以上のゼラチンと、0.8g以上の平均分子  
量1000-20000のポリエチレングリコールと、4-  
ヒドロキシビリジンとを含むpH2~9の水溶液から  
なる無電解めっき用銅コロイド触媒液。

(2) 2価の銅イオンと、2価の銅イオン1g当り  
0.8g以上のゼラチンと、0.8g以上の平均分子量10  
00-20000のポリエチレングリコールとを含む液温  
40℃以上の水溶液に4-ヒドロキシビリジンと、  
2価の銅イオン1g当り1.2g以上のジメチルアミ  
ンボランとを添加し、2価の銅イオンを金属銅に  
還元した後、該水溶液のpHを2~8に調整する無電  
解めっき用銅コロイド触媒液の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は無電解めっき用銅コロイド触媒液およ  
びその製造方法、詳しくは電気絶縁物質、特にブ  
ラスチックを活性化して無電解めっきによる金属  
被覆工程の準備を行うための銅コロイド触媒液お  
よびその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

一般に電子工業においてはプラスチックを無電  
解めっきにより金属被覆し導電化することが広く  
行われている。例えば印刷配線板の製造において  
は、銅張りエポキシ樹脂積層板の表面の所望の位  
置に貫通孔を形成した後、貫通孔壁面に無電解  
めっき用触媒を吸着させ、次いで無電解銅めっき等  
の無電解めっきにより貫通孔壁面に金属被覆を施  
し、貫通孔壁面を導電化することが行われている。

無電解めっき用触媒としては、一般にパラジウム  
金属が使用されており、パラジウム金属の貫通  
孔壁面への形成は貫通孔壁面を塗化第一錫と塗化  
パラジウムの混合コロイド水溶液に接触させた後、  
水洗する。この貫通孔壁面へは、パラジウム金属  
と塩化物が同時に吸着する。無電解めっきの触

特開昭63-7380(2)

子1g当り0.8g以上のゼラチンと、0.8g以上の平均分子量1000-20000のポリエチレングリコールと、4-ヒドロキシビリジンとを含むpH2~9の銅コロイド水溶液からなる無電解めっき用銅コロイド触媒液および、

2価の銅イオンと2価の銅イオン1g当り0.8g以上のゼラチンと、0.8g以上の平均分子量1000-20000のポリエチレングリコールを含む被温40℃以上の水溶液に4-ヒドロキシビリジンと2価の銅イオン1g当り1.2g上のジメチルアミンボランを添加し、2価の銅イオンを金属銅に還元した後、該水溶液のpHを2~9に調整する無電解めっき用銅コロイド触媒液の製造方法である。

【原理・作用】

本発明の銅コロイド触媒液の製造において、2価の銅イオン源としては硫酸銅あるいは、水酸化第2銅が使用できる。pH調整には、硫酸および水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムが使用できる。

本発明に用いる平均分子量1000-20000のポリエ

燃となるためには、パラジウム金属と同時に吸着した錯化合物を塩酸溶液あるいはホウフク化水素酸溶液に浸漬して除去し、パラジウム金属が露出するようにしなければならない。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、上記酸性水溶液に浸漬する際、錯化合物の除去と同時にパラジウム金属も除去される場合がある。特に、銅張りエポキシ樹脂積層板の貫通孔壁のガラス表面からはパラジウム金属が除去されやすく、しばしば貫通孔壁への無電解めっき析出不良の原因となっていた。

【発明の従来技術に対する相違点】

本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を除去した無電解めっき用銅コロイド触媒液およびその製造方法を提供することにあり、特に該触媒液が銅コロイドと銅コロイドの吸着促進効果を有する4-ヒドロキシビリジンを含む点に独創的内容を有する。

【問題点を解決するための手段】

本発明は0.3g/g以上の銅金属粒子と、銅金属粒

チレングリコールは、2価の銅イオンのジメチルアミンボランによる還元反応に寄与し、微小銅金属粒子を生成させ、その添加量は2価の銅イオン1g当り0.8g以上が適当である。4-ヒドロキシビリジンは2価の銅イオンのジメチルアミンボランによる還元を促進させ、2価の銅イオンを完全に銅金属に還元させ、銅コロイド触媒液の安定性に寄与すると共に、プラスチック等への銅コロイドの吸着を促進する効果がある。銅コロイド水溶液中の4-ヒドロキシビリジンの濃度は、1~100mg/lが適当であり、その濃度が1mg/lよりも低い場合は、銅コロイドの吸着促進効果が著しく減少する。また、100mg/lをこえると銅張りエポキシ樹脂積層板の銅箔表面が変色しやすくなる。

本発明の銅コロイド水溶液中のゼラチンの量は、銅金属粒子1g当り0.8g以上が必要であり、その量が0.8gより少ない場合は、銅コロイドが不安定となり、凝集沈殿してしまう。

【実施例】

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

【実施例1】

ゼラチン30gを約700mlの純水に添加し、被温約60℃で完全に溶解させた。次いで硫酸銅を50g、平均分子量20000のポリエチレングリコールを10g添加し、完全に溶解させた。次に4-ヒドロキシビリジンを20mg添加し、溶解させた後、濃度100g/lのジメチルアミンボラン水溶液を120ml添加し、被温60℃で銅イオンを完全に金属銅に還元した。さらに被温75℃で約1時間熟成した後、被温を室温まで冷却し、水溶液の容量を純水を加えて1lとした。この液を100ml採取し、純水を約80ml加えて希釈し、水酸化ナトリウム水溶液で希釈液のpHを6に調整した。次いで純水を加えて、該希釈液の全量を1lとし、無電解めっき用銅コロイド触媒液を製造した。

【実施例2】

実施例1における平均分子量20000のポリエチレングリコールの代りに平均分子量1000のポリエチレングリコールを使用し、実施例1と同様な操作により、無電解めっき用銅コロイド触媒液を製

造した。

実施例1および実施例2で製造した液温25℃の無電解めっき用銅コロイド触媒液に、貫通孔の形成された鋼張りエポキシ樹脂積層板を5分間浸漬した後、2分間水洗し、次いで液温25℃, pH=13の無電解銅めっき液に約10分間浸漬し、貫通孔壁面への無電解銅めっきの析出性を調べた結果、実施例1および実施例2で製造された無電解めっき用銅コロイド触媒液で処理された鋼張りエポキシ樹脂積層板の貫通孔壁面への無電解銅めっきの被覆は完全であった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明により製造された無電解めっき用銅コロイド触媒液で処理することにより、電気絶縁樹脂の表面は無電解めっきで完全に被覆でき、印刷配線板に応用した場合は、貫通孔の電気的接続信頼性を向上することができる効果を有するものである。

特許出願人 日本電気株式会社

代理人 弁理士 菅野 中